

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **03-206073**(43)Date of publication of application : **09.09.1991**

(51)Int.Cl.

**C07C317/22  
B01J 27/02  
B01J 27/06  
C07C315/04  
C07C315/06  
// C07B 61/00**(21)Application number : **01-340699**(71)Applicant : **KONISHI KAGAKU KOGYO KK**(22)Date of filing : **29.12.1989**(72)Inventor : **OGATA EIJI  
NATE NOBUYUKI****(54) PRODUCTION OF HIGH-PURITY 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain high-purity 4,4'-DDS useful in the field of chemical industry such as fiber and resin, simply and in high yield by isomerizing 2,4'-DDS to 4,4'-DDS in a suspension of 4,4'-DDS and 2,4'-DDS in the presence of an aid catalyst while distilling away a liquid phase.

**CONSTITUTION:** 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfone (2,4'-DDS for short) in a suspension of 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone (4,4'-DDS for short) and 2,4'-DDS in a liquid dispersion medium such as mesitylene is isomerized into 4,4'-DDS in the presence of an acid catalyst (e.g. phenolsulfonic acid) while distilling away a liquid phase at 120-220°C to give the objective substance. 4,4'-DDS is obtained as dry crystal powder not containing a liquid phase component. After the isomerization, separation and removal of the solvent and suspension medium are not required. Especially in the case of using mesitylene as the liquid dispersion medium, 4,4'-DDS is in light pink, has excellent hue and this method is effective.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-2861

(24) (44) 公告日 平成 8 年 (1996) 1 月 17 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> 識別記号

F I

C07C317/22

315/04

315/06

// B01J 27/02

X

27/06

X

請求項の数 6 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平1-340699

(22) 出願日 平成 1 年 (1989) 12 月 29 日

(65) 公開番号 特開平3-206073

(43) 公開日 平成 3 年 (1991) 9 月 9 日

(71) 出願人 999999999

小西化学工業株式会社

和歌山県和歌山市小雑賀 3 丁目 4 番 77 号

(72) 発明者 尾形 栄治

和歌山県和歌山市和歌川町 10 番 3 号

(72) 発明者 名手 伸之

和歌山県海南市船尾 215

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外 2 名)

審査官 脇村 善一

(54) 【発明の名称】 高純度 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンと 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンとを液状分散媒に懸濁状態で含有している懸濁液を、酸触媒の存在下に加熱して液相を留去しつつ 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンへの異性化反応を進行させ、最終的に液相の実質的に全てが除去された高純度 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを収得することを特徴とする高純度 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項 2】 異性化反応の完結とほぼ同時に液相の実質的に全てを留去する請求項 ① に記載の方法。

【請求項 3】 液相の実質的に全てを異性化反応の完結前に留去し、次いで 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンと 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンとを含有

2

する固相を更に加熱して異性化反応を完結させる請求項 ① に記載の方法。

【請求項 4】 液状分散媒がメシチレンである請求項 ① に記載の方法。

【請求項 5】 フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸とを液状分散媒の存在下に生成する 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを懸濁させつつ脱水反応させて 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンと 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンとが液状分散媒中に懸濁されている懸濁液を得、該懸濁液を加熱して液相を留去しつつ異性化反応を進行させ、最終的に液相の実質的に全てが除去された高純度 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンを収得することを特徴とする高純度 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項 6】 液状分散媒がメシチレンである請求項 ⑤ に

記載の方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下「4,4'-DDS」という）の製造法に関する。

従来技術及びその課題

近年、4,4'-DDSは、繊維、樹脂等の化学工業の分野での需要が増大し、しかも各分野に於てより高純度のものが要求されるようになってきている。

4,4'-DDSの製造法としては、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸とを上記原料物質及び生成4,4'-DDSを溶解するジクロルベンゼン等の溶剤の存在下に脱水反応させる方法が知られている。しかしながら該方法による時は、目的物である4,4'-DDSが副生物である異性体2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下2,4'-DDS」という）と溶液状態で異性化平衡を有する為に得られる粗製品中には20〜30重量%もの多量の2,4'-DDSが不純物として含有される。

そこで、本発明者は先に4,4'-DDSを高純度且つ高収率で取得する方法として、フェノールと硫酸とを溶剤の存在下に脱水反応させ、次で反応溶液から溶剤を徐々に除去しつつ副生2,4'-DDSを4,4'-DDSに異性化することにより、高純度の4,4'-DDSを製造する方法（特公昭55-8972号公報）を提案した。この方法は、4,4'-DDSと2,4'-DDSとの溶剤に対する溶解度の差を利用し、溶剤を徐々に除去して4,4'-DDSのみを系外に析出させることにより溶液中での異性化平衡を移行させて副生2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化を進めて4,4'-DDSの純度及び収率の向上を図るものである。しかしながら上記方法によると溶剤除去に伴い反応生成物は熔融状態から固化し、結果として流動性のない粘稠な固体となる為に製造には特殊な攪拌装置が必要となり、装置の大型化が困難である。

特開昭64-9970号公報には脂肪族炭化水素系懸濁剤及び共沸剤の存在下にフェノールと硫酸とを脱水反応させ、次いで反応混合物を懸濁剤と共に加熱して異性化反応を完結させる方法が提案されている。しかし上記方法では、異性化を十分に制御された温度条件下に高い温度と長い時間をかけて行わない限り、2,4'-DDSの異性化を実質的に完結させて4,4'-DDSを高純度で取得することは出来ない。更に、懸濁剤の存在下に異性化させるために装置容量が大となり、熱的にも不経済となるのを免れ得ない。

課題を解決するための手段

本発明は、上記問題を解決し、しかも従来法に比してより簡便な方法で4,4'-DDSを高純度且つ高収率で取得すべくなされたものである。

即ち、本発明は、4,4'-DDSと2,4'-DDSとを液状分散媒に懸濁状態で含有している懸濁液を、酸触媒の存在

下に加熱して液相を留去しつつ2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化反応を進行させ、最終的に液相の実質的に全てが除去された高純度4,4'-DDSを取得することの特徴とする高純度4,4'-DDSの製造方法に係るものである。

本発明者の研究によれば、4,4'-DDSと2,4'-DDSとを液状分散媒中に懸濁状態で含有している懸濁液から、酸触媒の存在下にその液相を徐々に留去して固相を取り出したときは、その留去過程で2,4'-DDSの4,4'-DDSへの異性化反応が良好に進行し、極めて高純度の4,4'-DDSを固体として効率よく取得できることが見出された。本発明の異性化は、当初懸濁液中で行う為に攪拌容易にして進行させることができ、最終的に固相となったときでも、4,4'-DDSの純度が極めて高い為に粘稠化の問題を伴わず容易に取扱うことができる。また本発明者の研究によれば液相を異性化反応の完結前に留出し去り、固相として加熱を続けても異性化反応は同様に進行するという新しい事実が見出された。この場合固相は粘稠化しないから攪拌容易であり、操作上の不都合を伴うことはない。特に液状分散媒としてメシチレンを用いた場合、液相留去後の固相はサラサラの状態にあり、取扱いが著るしく容易であり、また固相での攪拌異性化を通常の攪拌装置を用いて容易に行うことができる。

本発明における上記懸濁液としては、4,4'-DDSと2,4'-DDSとが液状分散媒中に懸濁状態で存在するものである限り、その製造方法に関係なく適用することができる。例えば、フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸とを4,4'-DDSを溶解しない液状分散媒中で脱水反応させて得られたる懸濁液を用いるのが最も好ましい。上記懸濁液は脱水反応の過程で中間的に生成した又は原料として用いたフェノールスルホン酸を含有し、これが異性化反応の酸触媒として作用するから、このまま本発明の異性化反応に用いることができる。

上記脱水反応に用いるスルホン化剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば濃硫酸、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸等が挙げられる。フェノールとスルホン化剤又はフェノールスルホン酸との使用割合は、特に限定されず広い範囲から適宜選択されるが、通常両者を化学量論的割合若しくはその近傍或いは前者を後者に対し過剰量使用するのが好ましい。

上記脱水反応は生成する結晶を懸濁し得る液状分散媒（懸濁媒）の存在下に行われる。懸濁媒としては本発明者が先に開発し特願平1-239523号として出願した発明に記載のメシチレンや、特開昭64-9970号に記載の直鎖又は枝分れ脂肪族炭化水素及び脂肪族ハロ炭化水素を用いることができる。脂肪族系懸濁媒を用いる時は上記公開公報の記載に従い共沸剤を用いて副生する水を系外に除去する必要がある。これらの中でも懸濁媒としてメシチレンを用いる方法が最適である。上記反応液媒の使用量は、反応系を攪拌するのに充分で、還流可能な程度の液量以上であれば特に限定されない。通常経済性の面か

らフェノールの量に対し 5 倍量程度までの量で用いられるが、これを超えて用いても差つかえない。

脱水反応は、従来の方法に従い行えばよい。通常攪拌下反応液媒を還流しながら生成水を分離除去して行われる。反応温度としては、通常 120~220℃ の範囲から適当な温度を適宜選択すればよい。メシチレン中で生成 DDS を懸濁させつつ脱水反応を進行させるときは、特に好ましくは 140~165℃ という比較的低い温度で攪拌下に副生水をメシチレンと共に共沸蒸留して水を分離除去しメシチレンを還流させながら行われる。メシチレン中で脱水反応を行うときには、他の懸濁媒又は溶剤中で行うときに比して、攪拌容易にして生成 DDS を微細粒子として安定に懸濁させることができ、しかも反応系の昇温速度等に特別の注意を払う必要がなく温度管理を容易に行える為に有利である。また、得られる懸濁液中の 4,4'-DDS の純度も高く、本発明の方法に都合よく適用される。

上記において、懸濁媒中で脱水反応を行い得られる反応液は、そのまま本発明の異性化に供することができる。尚上記脱水反応を 4,4'-DDS を溶解する溶剤中で行った場合には生成物溶液を固液分離し、次いで固相を 4,4'-DDS を溶解しない液状分散媒に懸濁させて本発明の異性化に用いればよい。この場合の液状分散媒としては、前記に挙げた懸濁媒と同様のものを使用すればよい。

本発明の方法では、DDS 混合物の懸濁液を酸触媒の存在下に加熱して液相を留去しつつ 2,4'-DDS の 4,4'-DDS への異性化反応を進行させる。上記脱水反応により得られる懸濁液は、通常脱水反応の過程で中間的に生成する或いは原料として用いたフェノールスルホン酸を含有しこれが異性化反応の酸触媒として作用する為に、本発明の方法にそのまま用いることができる。若し、懸濁液が酸触媒を含有しないとき或いは脱水反応により得られる懸濁液であってもより多くの酸触媒を存在させようとする時は別途酸触媒を添加すればよい。酸触媒としては、フェノールスルホン酸の他にベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、クロルベンゼンスルホン酸等を用いることができる。懸濁液中の酸触媒の含量は DDS 結晶粉末混合物に対して 0.5~5 重量%程度とするのがよい。

本発明においては異性化反応を液相を徐々に留去しつつ行うことを必須とする。攪拌下に減圧度を調節しながら液相を蒸留回収しつつ異性化してもよいし、常圧下に蒸留回収しつつ異性化してもよい。加熱温度は減圧度、液相の沸点等に応じ適宜選択すればよいが、通常 120~200℃ 程度、好ましくは 140~180℃ が好適である。液相は異性化反応の完結とほぼ同時に留去してしまってもよいし、異性化反応の完結前に留去してしまってもよい。後者の場合、固相はサラサラの結晶粉末として得られるから、これを更に異性化温度以上に加熱攪拌して異性化反応を進行させることができる。異性化に要する時間は通

常 0.5~10 時間程度であり、液相の留去は異性化とほぼ同時に完結させるかそれ以前に完結させる様にすればよく、0.5 時間或いはそれ以前に留去が完結してもよいが、液相を留去しつつ異性化する工程は不可欠である。

斯くして本発明によれば、4,4'-DDS を液相成分を含まないサラサラの結晶粉末として高純度高収率で取得でき、異性化後に溶剤や懸濁媒を分離除去する必要はない。殊に、液状分散媒にメシチレンを用いた場合には、得られる 4,4'-DDS は薄いピンクと色相も良好で、より効果的である。

#### 実施例

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところを一層明確なものとする。

##### 実施例 1

フェノール 2.02 モル及びメシチレン 190 ml の混合物に攪拌下 98% 硫酸 1.0 モルを滴下後、200℃ の油浴により加熱し、昇温した。145℃ 付近で反応液が沸騰を始めた。留出物は、コンデンサーで凝縮されトラップで 2 相に分離された。上相の有機相は連続的に反応機に戻された。留出が始まってから約 4 時間後、反応系は 165℃ となり、トラップで除去された下相の水量は 38 ml となった。更に 2 時間経過後は、反応系の温度、水量に実質上の変化はなく、脱水反応の実質上の完了が確認された。

次に、得られた懸濁液を 165℃ の温度に固定した油浴で、反応系の減圧度を調節することにより 3 時間を要して、徐々に、液相の実質上の全てを回収し、異性化反応を終えた。最終の減圧度は 10 mmHg であった。

このようにして得た生成物の組成は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析したところ、重量比で

4,4'-DDS	96.2%
2,4'-DDS	1.8%
トリヒドロキシトリフェニルジスルホン (以下「トリ体」という)	2.0%

であった。また、硫酸に対する収率は、上記 3 成分合計で 98.1% であり、4,4'-DDS の収率は、94.4% であった。

##### 実施例 2

実施例 1 と同様にして脱水反応して得られた懸濁液を 165℃ で減圧度を調節しつつ 0.5 時間かけて液相の実質上の全てを回収した。更に、得られた結晶粉末を 165℃ で 3 時間加熱して異性化反応を終えた。このようにして得られた生成物の組成は、HPLC により、重量比で

4,4'-DDS	97.0%
2,4'-DDS	1.6%
トリ体	1.4%

であった。また、硫酸に対する収率は、上記 3 成分合計で 98.2% であり、4,4'-DDS で 95.3% であった。

##### 実施例 3

実施例 1 と同様にして脱水反応して得られた懸濁液を 180℃ で減圧度を調節しつつ 3 時間かけて液相の実質上

7

の全てを回収した。このようにして得られた生成物の組成は、HPLCにより、重量比で

4,4' - DDS	94.7%
2,4' - DDS	2.5%
トリ体	2.8%

であった。また、硫酸に対する収率は、3成分で97.5%であり、4,4' - DDSで92.3%であった。

#### 実施例 4

フェノールを2.10モルとした以外は実施例 1 と同様にして脱水反応して懸濁液を得た。これを165℃で減圧度を調節しつつ3時間かけて液相の実質上の全てを回収した。このようにして得られた生成物の組成は、HPLCにより、重量比で

4,4' - DDS	96.1%
2,4' - DDS	2.0%

8

トリ体 1.9%  
であった。また、硫酸に対する収率は、3成分で96.3%であり、4,4' - DDSで92.5%であった。

#### 実施例 5

フェノールを2.20モルとした以外は実施例 1 と同様にして脱水反応して懸濁液を得た。これを165℃で減圧度を調節しつつ3時間かけて液相の実質上の全てを回収した。このようにして得られた生成物の組成は、HPLCにより、重量比で

4,4' - DDS	96.0%
2,4' - DDS	2.3%
トリ体	1.7%

であった。また、硫酸に対する収率は、3成分で95.5%であり、4,4' - DDSで91.7%であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

F I

技術表示箇所